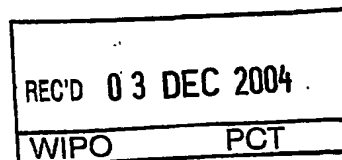




PCT/FR 2004/002362



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 30 SEP. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

CUMENT DE PRIORITÉ

ÉSENTÉ OU TRANSMIS
ONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIÈGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 0 W / 010801

ÉMISSION DES PIÈCES
DATE **24 SEPT 2003**
EU **75 INPI PARIS**
N° D'ENREGISTREMENT **0311195**
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE **24 SEP. 2003**
PAR L'INPI

**1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE**

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
Direction Propriété Industrielle
1 & 4 Avenue de Bois Préau
92852 RUEIL MALMAISON CEDEX FRANCE

Les références pour ce dossier

(facultatif) JPN/MB / 03/0066

Confirmation d'un dépôt par télécopie

☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie

2 NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet

☒

Demande de certificat d'utilité

☐

Demande divisionnaire

☐

Demande de brevet initiale

N°

Date

ou demande de certificat d'utilité initiale

N°

Date

Transformation d'une demande de
brevet européen *Demande de brevet initiale*

☐

N°

Date

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

LAITIER DE CIMENTATION DE PUIT PETROLIER

**4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE
DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE**

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☒ **Personne morale**

☐ **Personne physique**

Nom
ou dénomination sociale

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE

Prénoms

Forme juridique

Organisme Professionnel

N° SIREN

Code APE-NAF

Domicile
ou
siège

Rue

Code postal et ville

Pays

1 & 4, Avenue de Bois Préau

92 852 RUEIL MALMAISON CEDEX

FRANCE

Nationalité

Française

N° de téléphone (facultatif)

01 47.52.62.72

N° de télécopie (facultatif) 01 47.52.70.03

Adresse électronique (facultatif)

☐ S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

Remplir impérativement la 2^{ème} page



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE 24 SEPT 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0311195 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 © W / 010801
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		JPN/MB / 03/0066	
6 MANDATAIRE <i>(s'il y a lieu)</i>			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société			
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
	Pays		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention <i>(joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence)</i> : AG <input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Alfred ELMALEH Directeur - Propriété Industrielle		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

L'invention concerne de nouvelles formulations de laitiers de cimentation présentant simultanément de hautes propriétés mécaniques et une très bonne stabilité chimique quel que soit l'environnement chimique dans lequel ils sont mis en place. En particulier, ces laitiers peuvent être utilisés pour des opérations de cimentation dans des puits d'exploration ou d'exploitation de gisements souterrains, tels des réservoirs d'hydrocarbures ou géothermiques.

Les cimentations de puits sont des opérations complexes dont les buts sont multiples : assurer mécaniquement le maintien des tubages dans la formation géologique, isoler une couche productrice des couches adjacentes, protéger les tubages contre la corrosion due aux fluides qui pourraient être contenus dans les couches traversées. Ainsi, les gaines de ciment doivent donc présenter de bonnes résistances mécaniques et une faible perméabilité aux fluides et aux gaz qui peuvent être contenus dans les formations.

Pour garantir la production d'hydrocarbures tout au long de l'exploitation du champ et pour des aspects de protection de l'environnement, il est primordial de disposer de matériaux de cimentation ayant une très faible perméabilité, d'excellentes propriétés mécaniques et une résistance chimique à très long terme. Des matériaux de cimentation possédant toutes ses qualités simultanément garantiraient la sécurité du confinement des fluides et donc contribueraient à la protection de l'environnement.

Pour répondre aux objectifs de durabilité, la mise en œuvre d'un matériau ayant une très faible perméabilité semble judicieuse. En effet, dans ce cas, la faible porosité et les faibles valeurs de perméabilité qui en découlent limitent la pénétration des espèces agressives dans la matrice.

On connaît des formulations de matériaux de cimentation qui conduisent à ces très bonnes propriétés mécaniques et de durabilité, par exemple décrits dans le document EP-950034. Cependant, cette condition n'est pas suffisante pour obtenir un matériau de cimentation de très haute durabilité, notamment dans des environnements agressifs, et en particulier pour des milieux extérieurs acides, par exemple dans des réservoirs à haute teneur en H_2S , ou destinés à la séquestration de CO_2 .

Ainsi, la présente invention concerne un ciment à hautes performances comportant:

- un ciment alumineux dont la teneur en alumine est au moins supérieure à 30%,
- une microsilice de granulométrie comprise entre 0,1 et 20 μm dont le pourcentage est inférieure à 35% en masse par rapport au poids de ciment,
- des particules minérales de granulométrie comprise entre 0,5 et 500 μm dont le pourcentage est inférieur à 35% en masse par rapport au ciment, le pourcentage de ces particules restant inférieur au pourcentage de ladite microsilice,
- un agent polymère hydrosoluble de fluidification dont le pourcentage est compris entre 0,2 et 3% par rapport au poids de ciment,
- un agent retardateur pour contrôler le temps de prise du laitier,
- de l'eau en quantité au plus égale à 40% par rapport au ciment.

Le polymère hydrosoluble peut être un polynaphtalène sulfonate et/ou un polycarboxylate de polyoxyéthylène.

La teneur en eau peut être inférieure à 30%, et en particulier égale à 27%.

Le laitier peut comporter en outre une quantité, en solution aqueuse, d'au moins un polymère associatif à motifs hydrophiles Hy et à motifs Hb hydrophobes contenant des groupements alkyles, aryles, alkyl-aryle C1 à C30.

Le polymère associatif peut avoir une masse moléculaire comprise entre 10^4 et $5 \cdot 10^6$ daltons et un taux de motifs hydrophobes Hb compris entre 0,5 et 60%.

Selon l'invention, le laitier peut comporter (par rapport au poids de ciment):

- 24% de microsilice,
- 20% de particules minérales,
- 0,5% de polymère fluidifiant.

Le laitier peut comporter 0,5% de polymère associatif.

L'invention concerne également une utilisation du laitier décrit ci-dessus, pour cimenter un puits en ambiance acide.

La demanderesse a mis en évidence que le laitier de ciment doit résulter de la combinaison de composants minéraux chimiquement stables une fois placés au contact de milieux extérieurs agressifs.

Pour cela, l'invention préconise d'utiliser des ciments d'aluminates de calcium qui présentent une excellente tenue aux milieux agressifs (notamment à des pH très faibles) car ils ne libèrent pas de portlandite lors de son hydratation. De plus, les hydrates formés, hexahydrate d'aluminate tricalcique et gibbsite, sont chimiquement plus résistants, dans les conditions de température observées dans des puits pétroliers, que les silicates de calcium hydratés résultants des ciments Portland.

Les produits de réactions d'hydratation des ciments alumineux sont de natures différentes suivant la température à laquelle elles se déroulent. Ainsi,

pour des températures inférieures à 50°C, l'hydrate d'aluminate monocalcique (CAH_{10}), l'hydrate d'aluminate dicalcique (C_2AH_8) et la gibbsite (AH_3) sont les principales phases hydratées formées. Or, l'hydrate d'aluminate monocalcique et l'hydrate d'aluminate dicalcique sont deux composés métastables. Avec le temps, ces deux composés chimiques vont se transformer en hexahydrate d'aluminate tricalcique (C_3AH_6) qui est le composé thermodynamiquement stable dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-H}_2\text{O}$. Cette transformation chimique s'accompagne d'une augmentation de la porosité et donc d'une baisse de la résistance mécanique. Ce phénomène constitue l'un des inconvénients majeurs des ciments alumineux. Toutefois, on a mis en évidence que ce phénomène de transformation de phase n'est pas un problème pour la mise en œuvre de laitiers de ciment alumineux dans des puits pétroliers. En effet, pour des températures supérieures à 50°C qui sont habituelles dans les puits pétroliers, l'hydrate formé est l'hexahydrate d'aluminate tricalcique qui est le composé stable: il n'y a pas dans ce cas de chute de la résistance mécanique.

En outre, les hydrates formés précipitent dans l'ensemble de la porosité du matériau, et non pas à la surface des grains comme c'est le cas pour le ciment Portland. Ainsi, la porosité des matériaux obtenus avec des ciments aluminate de calcium s'en trouve diminuée, ce qui va dans le sens de l'amélioration de la résistance mécanique et de la durabilité.

L'invention sera mieux comprise et ses avantages apparaîtront plus clairement à la lecture des exemples et essais décrits plus loin, nullement limitatifs, et illustrés par les figures ci-après annexées, parmi lesquelles:

- la figure 1 montre les courbes rhéologiques des formulations exemplifiées,

- les figures 2a et 2b montrent les courbes de filtration à température ambiante et à 80°C de la formulation BELA-Ternal,

- la figure 3 montre la fonction de la concentration du retardateur sur le temps de prise de la formulation BELA-Ternal,

- la figure 4 montre l'évolution de la résistance à la compression d'un matériau exemplifié en fonction du temps.

Dans les exemples de formulations de laitier selon l'invention, les ciments alumineux utilisés dans cette invention sont les suivants : Secar 51 et Ternal fabriqués par la société Lafarge Aluminates (France).

Les compositions en oxydes du Ternal et du Secar 51 sont données dans le tableau 1.

Tableau 1 : Composition en oxydes des ciments d'aluminates de calcium

		Ternal	Secar 51
<i>Composition en oxydes</i>	Al_2O_3	39.3	52.0
	CaO	35.4	36.7
	SiO_2	4.0	4.3
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	14.6	1.3

(en pourcentage par rapport au poids total)

Les diamètres moyens des ciments alumineux utilisés sont les suivants :

- Secar 51 : D50 = 19 μm (Dmini=0,4 μm , Dmaxi=160 μm) - Surface spécifique = 2,3 m^2/g

- Ternal : D50 = 21 μm (Dmini=0,4 μm , Dmaxi=182 μm) - Surface spécifique = 2,38 m^2/g

La valeur D50 représente la taille de particule en dessous de laquelle 50% des particules ont une dimension inférieure à cette valeur D50.

On a optimisé la compacité des matériaux de cimentation à base de ciments alumineux en combinant les composants suivants :

- un ciment alumineux de type Ternal ou Secar 51 dont la teneur en alumine est au moins supérieure à 30%;

- une microsilice de granulométrie comprise entre 0,1 et 30 μm (surface spécifique BET de 18 m^2/g), dont le pourcentage dans la composition selon l'invention est compris entre 15 et 35% en masse par rapport au ciment;

- un ajout de particules minérales de granulométrie comprise entre 1 et 400 μm ($D_{50}=42 \mu\text{m}$ - Surface spécifique = 0,46 m^2/g) dont le pourcentage dans la formulation est compris entre 10 et 35% en masse par rapport au ciment, avec la condition supplémentaire que ce pourcentage reste inférieur au pourcentage de microsilice de façon à respecter l'optimisation de compaction;

- un agent polymère hydrosoluble pour fluidifier le coulis. Le pourcentage de fluidifiant est compris entre 0,2 et 3,0% par rapport au ciment alumineux. Le polymère hydrosoluble peut être soit un polynaphtalène sulfonate, soit un polycarboxylate de polyoxyéthylène;

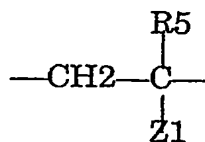
- un agent retardateur pour contrôler la prise pour des températures supérieures à 30°C.

- de l'eau en quantité au plus égale à 40% par rapport au poids de ciment, et de préférence inférieure à 30%, en particulier égale à 27%.

La formulation peut, en outre, contenir des polymères associatifs pour contrôler les éventuels problèmes de stabilité du coulis (c'est à dire empêcher le phénomène de sédimentation des particules minérales: ciments, silice,...).

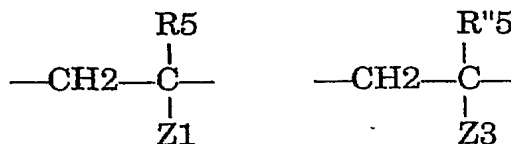
Ces polymères associatifs peuvent être un polymère à motifs hydrophiles (Hy) et hydrophobes (Hb) en solution aqueuse, les motifs hydrophobes (Hb) contenant des groupement alkyles, aryles, alkyl-aryle C1 à C30, le polymère ayant la structure suivante : —(Hb)—(Hy)—avec une répartition statistique avec :

- Hy est de la forme :



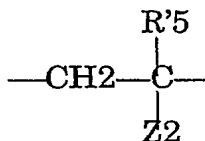
où R5 est H ou CH3, et Z1 est COOH ou CONH2 ou CONHR1SO3 ou CONHR"1, R"1 est CH3 ;

ou de la forme :



où R5 est H ou CH3, et Z1 est CONH2 ou CONHR"1, R"1 est CH3 et où R"5 est H ou CH3, et Z3 est COOH ou CONHR1SO3 où R1 est C3H8, ou C6H5 ;

- Hb est de la forme



où R'5 est H ou CH3 et Z2 est COOR7, COOR'1, CONR1R'1 ou CONR1R7, R7 étant un tensioactif non ionique constitué d'une chaîne polyoxyéthylénique d'alkyle, R1 est H ou un radical alkyle, aryle ou alkyl-aryle de C1-C30, et R'1 est un radical alkyle, aryle ou alkyl-aryle de C1-C30.

Selon une variante, le polymère peut avoir une masse moléculaire comprise entre 10^4 et $5 \cdot 10^6$ daltons et un taux de motifs hydrophobes Hb compris entre 0,5 et 60%.

Le polymère associatif peut être choisi dans le groupe constitué par :

- HMPAM1 : où R5 est H et Z1 est CONH2, R'5=CH3, Z2 est COOR'1 avec R'1=C9H19,

- HMPAM2: où R5 est H et Z1 est CONH2, R'5=H, Z2 est CONR'1R'1 avec R'1=C6H13,

- HMPAM3: où R5 est H et Z1 est CONH2, R'5=H, Z3 est COOH ou CONHR1SO3, où R1 est C3H8 (AMPS), R'5=H, Z2 est CONR'1R'1 avec R'1=C6H13,

- S1: où R5 est H et Z1 est CONH2, R'5=H et Z2 est C6H4SO3H,

- HB1 : où R5 est H, Z1 est COOH, R'5 est H et Z2 est COOR'1 avec R'1=C4H9.

En particulier, le polymère dénommé HMPAM1, ou HMPAM2, ou HMPAM3, peut avoir une masse moléculaire comprise entre $5 \cdot 10^5$ et $2 \cdot 10^6$ daltons et un taux d'hydrophobe (Hb) compris entre 0,5 et 3%.

Le polymère S1, copolymère acrylamide (Hy)/styrène sulfonate (Hb) ramifié ou non, selon la description ci-dessus peut avoir un rapport molaire d'environ 50/50 et une masse molaire comprise entre $5 \cdot 10^5$ et $5 \cdot 10^6$ daltons. Dans le cas où il est ramifié, il sera dénommé S2. Le ramifiant utilisé dans ce cas peut être le N, N' méthylène bis acrylamide MBA.

Le polymère HB1, copolymère acrylate (Hy)/butyl acrylate (Hb), avec R5 est H, Z1 est COOH, R'5 est H et Z2 est COOR'1 avec R'1 en C4, peut comprendre environ 80% de motifs acrylates, et avoir une masse moléculaire comprise entre 10^4 et $5 \cdot 10^4$ daltons.

Les différentes formulations suivantes ont été testées:

- BELA-Portland G:

- Ciment Portland G : 100
- Fumée de silice : 24
- Sable broyé : 20
- Fluidifiant : 0,5 g en masse sèche

- BELA-Secar 51:

- Ciment Secar 51 : 100
- Fumée de silice : 24
- Sable broyé : 20

- Fluidifiant : 0,5 g en masse sèche
- Polymère associatif : 0,5 g en masse sèche
 - BELA-Ternal:
- Ciment Ternal : 100
- Fumée de silice : 24
- Sable broyé : 20
- Fluidifiant : 0,5 g en masse sèche

Essai 1: Dispersion

La dispersion est évaluée en mesurant la masse volumique de différentes tranches d'une éprouvette cylindrique de 20 centimètres de hauteur.

a) Formulation BELA-Secar 51 sans polymère associatif (en gramme)

La masse volumique d'une tranche de l'échantillon prise dans le haut du cylindre est de 2,0 g/cm³, alors qu'une tranche prise en bas de l'éprouvette a une masse volumique de 2,4 g/cm³.

b) Formulation BELA-Secar 51 (avec polymère associatif)

La masse volumique d'une tranche de l'échantillon prise dans le haut du cylindre est de 2,25 g/cm³, alors qu'une tranche prise en bas de l'éprouvette a une masse volumique de 2,23 g/cm³.

Le polymère associatif est efficace même en faible quantité, pour ce qui est du contrôle de la dispersion des solides dans le laitier.

La concentration en polymère associatif est ajustée en fonction des proportions respectives des différents composés minéraux de la formulation.

Essai 2: Propriétés rhéologiques :

La figure 1 montre les trois courbes rhéologiques pour les trois formulations en exemple, avec le taux de cisaillement (en s⁻¹) en abscisse et la contrainte de cisaillement (en Pascal) en ordonnée.

Les mesures ont été faites dans un viscosimètre à cylindres coaxiaux rainurés, de type Haake.

Les paramètres rhéologiques des ciments hautes performances à base de ciment Portland (classe G) et de ciments alumineux (Secar 51 et Ternal) sont donnés dans le tableau ci-dessous :

	Viscosité (mPa·s ¹)	Seuil d'écoulement (Pa)
BELA-Portland Classe G	343	3,6
BELA-Secar 51	148	0
BELA-Ternal	168	0

Essai 3 : Propriétés de filtration :

Les figures 2a et 2b donnent respectivement le filtrat (ordonnée en millilitre) en fonction du temps (en seconde en abscisse), pour une température de 20°C et pour une température de 80°C, dans le cas d'une formulation BELA-Ternal dont le polymère fluidifiant est polynaphtalene sulfonate (par exemple de HANDY Chemical - Canada).

Les mesures ont été faites en filtration statique dans une cellule HP/HT de type Baroid.

On constate que le filtrat à 30 minutes pour un BELA-Ternal à température ambiante est égal à 2,75 ml, et est égal à 53 ml à 80°C.

En comparaison, le filtrat à 30 minutes pour un BELA-Portland G à température ambiante est égal à 12,5 ml, avec le même polymère fluidifiant.

Essai 4 : Temps de pompabilité :

Les mesures ont été faites dans un Consistomètre de type Chandler (Modèle 8240).

Les temps de pompabilité des différentes formulations à température et pression ambiantes, ainsi qu'à 80°C et 180 bar sont donnés dans le tableau suivant :

T(°C) et P(Bar)		BELA-Classe G	BELA-Secar 51	BELA-Ternal
20	5	25h	26h17	12h33
80	180	1h50	49 min	49 min

Il est possible de retarder la prise des ciments alumineux, notamment lorsque la température est élevée (80°C). Pour cela, on utilise un additif retardateur, par exemple le retardateur AL810 produit par Chryso SA (France). En ajustant la concentration en AL810 dans le coulis de ciment, il est possible de régler le temps de prise à 80°C entre 49 minutes et 4h30.

La figure 3 montre la courbe du temps de pompabilité (ordonnée en minute) en fonction de la concentration en retardateur (en pourcent par rapport au ciment, en abscisse).

Essai 5 : Propriétés mécaniques :

Les essais ont été faits sur un banc de compression conventionnel.

La résistance à la compression pour un BELA-Classe G pris à pression et température ambiantes est comprise entre 90 et 110 MPa.

La résistance à la compression pour un BELA-Secar 51 pris à pression et température ambiantes est comprise entre 100 et 130 MPa.

La résistance à la compression pour un BELA-Ternal pris à pression et température ambiantes est comprise entre 90 et 110 MPa.

On constate que les ciments alumineux formés à partir des formulations selon l'invention permettent d'obtenir des matériaux de forte résistance mécanique.

La figure 4 montre l'évolution en fonction du temps (en jours) de la résistance à la compression (en MPa) d'un échantillon de ciment en BELA-Ternal, à 20°C (courbe A) et à 80°C (courbe B).

On constate que le BELA-Ternal qui vieillit en température ne présente pas de baisse de résistance à la compression.

Essai 6 : Résistance aux milieux acides :

Les BELA-Ternal et BELA-Secar51 présentent une bonne durabilité au contact de fluides agressifs. Après un vieillissement de 28 jours dans une solution acide à pH 1, la résistance à la compression d'un échantillon de BELA-Ternal est de 95 MPa, alors que la résistance à la compression d'un échantillon de BELA-Ternal plongé dans de l'eau pendant la même durée est de 98 MPa. La baisse de résistance mécanique n'est donc que de 3% pour ce matériau lorsqu'il vieillit dans un fluide acide.

La résistance à la compression d'un ciment classique Ternal à 28 jours vieilli dans une solution acide à pH=1 est de 67 MPa, alors qu'elle est égale à 100 MPa pour le même ciment vieilli dans l'eau. La perte de résistance mécanique pour ce ciment au contact d'un fluide agressif est de plus de 30%.

Le module élastique d'un BELA-Ternal vieilli pendant 70 jours dans une solution acide de pH=1 décroît de 15 à 20% par rapport au même matériau vieilli en milieu non agressif. Le module élastique d'un BELA-Portland vieilli pendant 70 jours dans une solution acide de pH=1 décroît de 30% par rapport au même matériau vieilli dans l'eau.

Il est donc clair que les formulations selon l'invention de types BELA-Ternal et BELA-Secar51 permettent d'améliorer la durabilité des matériaux de cimentation, notamment en milieu acide.

D'autre part, l'optimisation de la compacité combinée avec une diminution de la porosité conduisent à une résistance améliorée de la durabilité du matériau compte tenu de la bonne résistance aux agents agressifs des ciments alumineux et de la faible pénétration de ces agents due à une perméabilité faible.

REVENDICATIONS

1) Laitier de cimentation comportant:

- un ciment alumineux dont la teneur en alumine est au moins supérieure à 30%,
- une microsilice de granulométrie comprise entre 0,1 et 20 μm dont le pourcentage est inférieure à 35% en masse par rapport au poids de ciment,
- des particules minérales de granulométrie comprise entre 0,5 et 500 μm dont le pourcentage est inférieur à 35% en masse par rapport au ciment, le pourcentage de ces particules restant inférieur au pourcentage de ladite microsilice,
- un agent polymère hydrosoluble de fluidification dont le pourcentage est compris entre 0,2 et 3% par rapport au poids de ciment,
- un agent retardateur pour contrôler le temps de prise du laitier,
- de l'eau en quantité au plus égale à 40% par rapport au ciment.

2) Laitier selon la revendication 1, dans lequel le polymère hydrosoluble est un polynaphtalène sulfonate et/ou un polycarboxylate de polyoxyéthylène.

3) Laitier selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la teneur en eau est inférieure à 30%, et en particulier égale à 27%.

4) Laitier selon l'une des revendications précédentes, comportant en outre une quantité, en solution aqueuse, d'au moins un polymère associatif à motifs hydrophiles Hy et à motifs Hb hydrophobes contenant des groupements alkyles, aryles, alkyl-aryle C1 à C30.

5) Laitier selon la revendication 4, dans lequel ledit polymère a une masse moléculaire comprise entre 10^4 et $5 \cdot 10^6$ daltons et un taux de motifs hydrophobes Hb compris entre 0,5 et 60%.

6) Laitier selon l'une des revendications précédentes, comportant (par rapport au poids de ciment):

- 24% de microsilice,
- 20% de particules minérales,
- 0,5% de polymère fluidifiant.

7) Laitier selon l'une des revendications 4 à 6, comportant 0,5% de polymère associatif.

8) Utilisation du laitier selon l'une des revendications précédentes, pour cimenter un puits en ambiance acide.

1/2

FIG.1

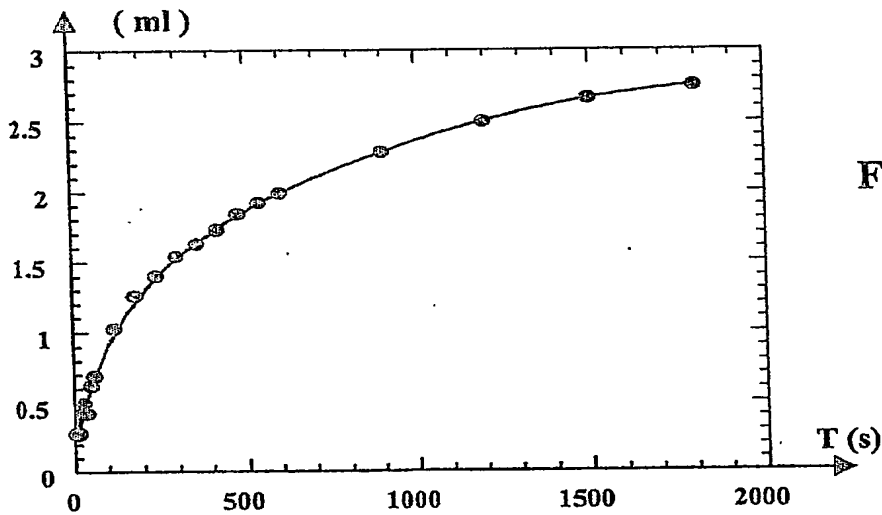
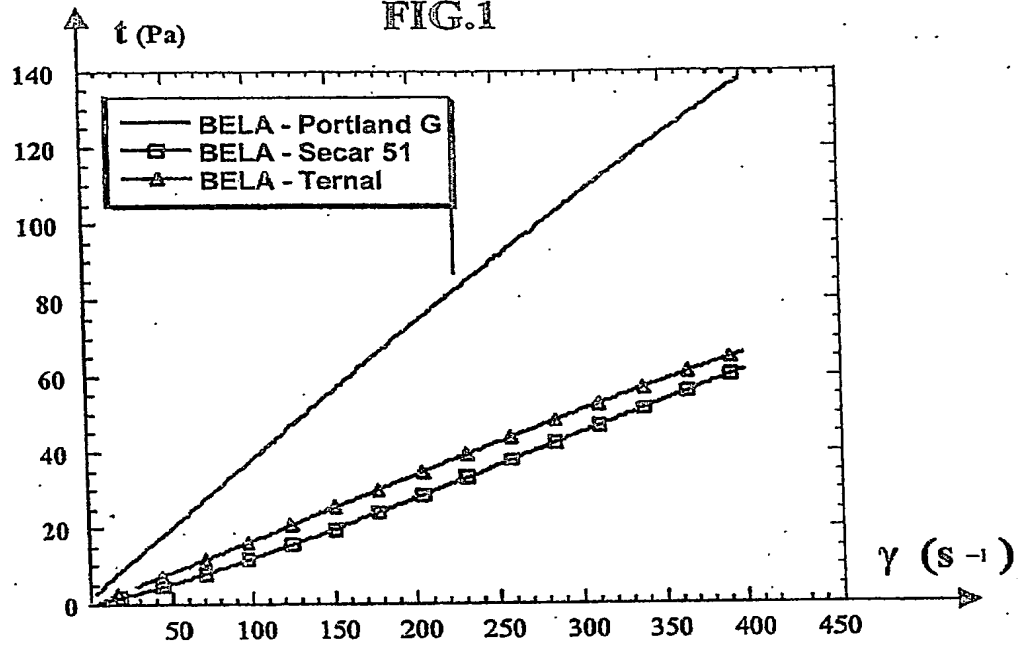


FIG.2A

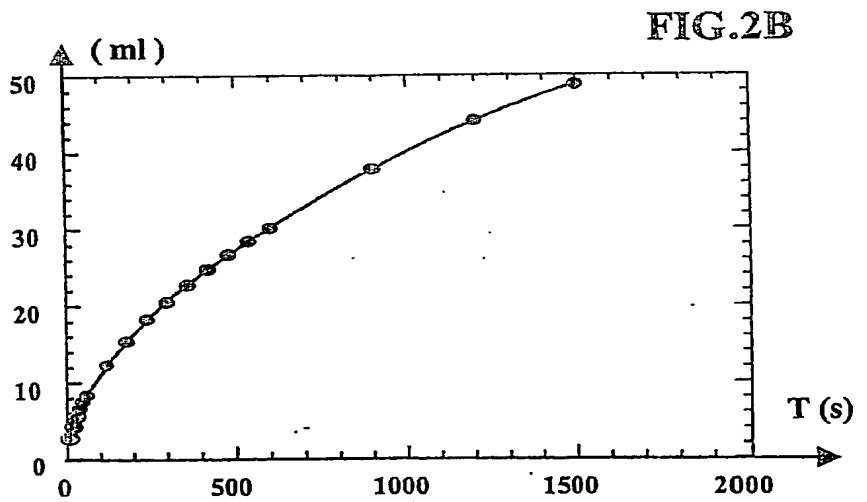


FIG.2B

FIG.3

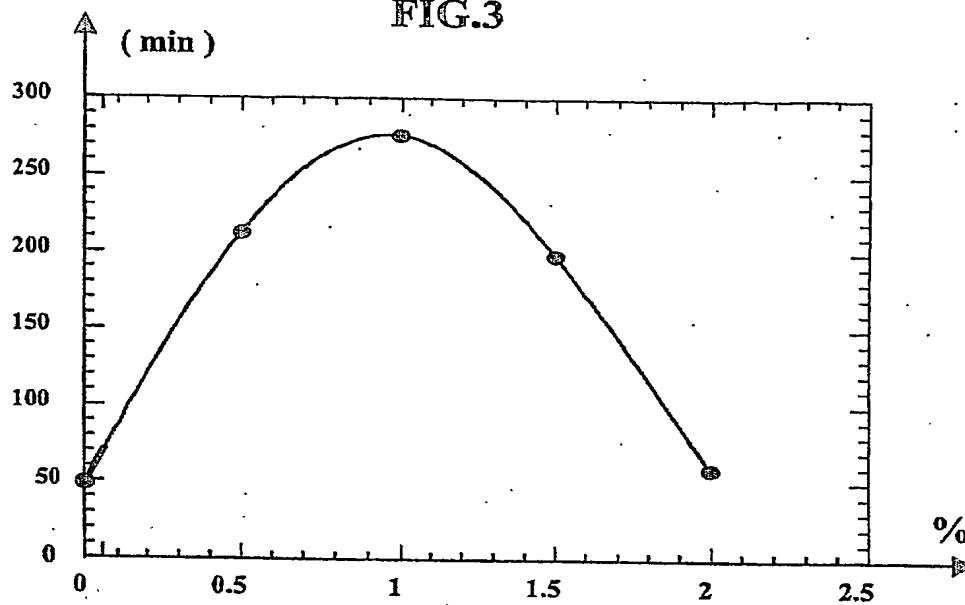
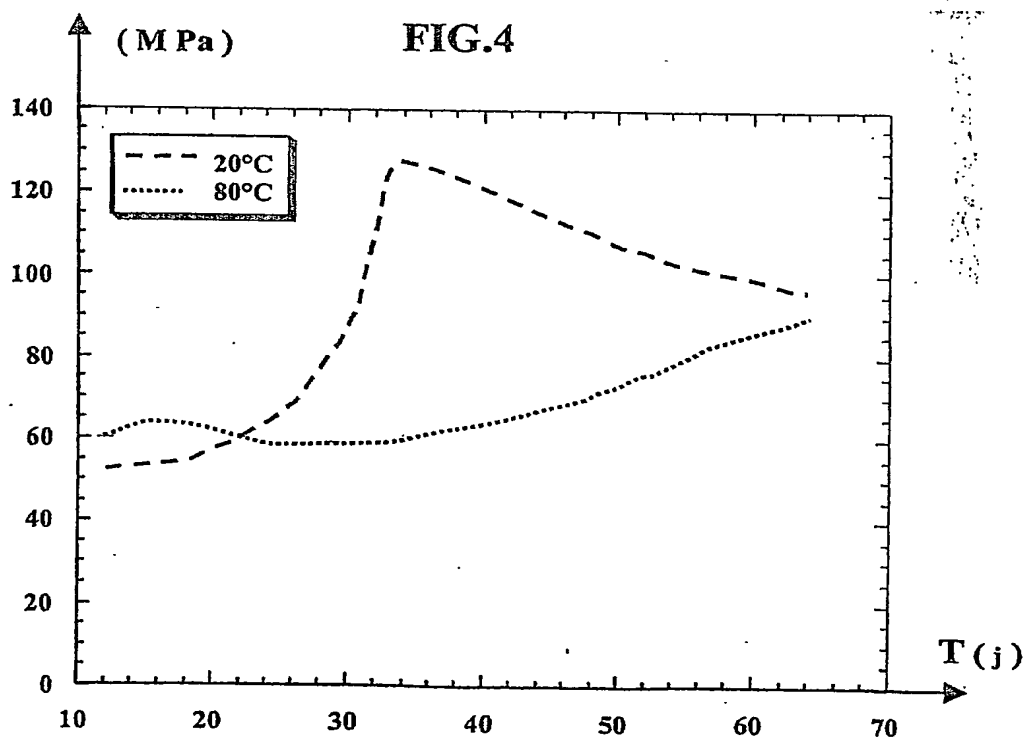


FIG.4





BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...



(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		JPN/MB / 03/0066
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0311195
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
LAITIER DE CIMENTATION DE Puits PETROLIER		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
<input checked="" type="checkbox"/> 1	Nom	LECOLIER
	Prénoms	Eric
Adresse	Rue	1 Villa Marie de Médicis
	Code postal et ville	19 12 3 7 10 CHAVILLE
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> 2	Nom	RIVIEREAU
	Prénoms	Alain
Adresse	Rue	8, rue Jean Le Coz
	Code postal et ville	19 12 5 10 10 RUEIL MALMAISON FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> 3	Nom	AUDIBERT
	Prénoms	Annie
Adresse	Rue	10 Place Blanche de Castille
	Code postal et ville	17 18 2 9 10 CROISSY SUR SEINE, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
le 24 septembre 2003 Alfred ELMALEH Directeur - Propriété Industrielle		

PCT/FR2004/002362



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.